

УДК 537.622

А. А. Затюпо, кандидат химических наук, ассистент (БГТУ);
Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ);
Т. А. Шичкова, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Г. Г. Эмелло, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

СИНТЕЗ СЕГНЕТОМАГНЕТИКА BiFeO_3 ИЗ ПРЕКУРСОРА $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ И ОКСИДА Fe_2O_3

Разработан керамический метод синтеза сегнетомангнетика BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида Fe_2O_3 . Изучено влияние различных режимов термообработки на кристаллическую структуру BiFeO_3 и выбраны наиболее оптимальные условия синтеза. Предложенный метод позволил уменьшить температуру и время синтеза по сравнению с условиями керамического метода синтеза BiFeO_3 из оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 , а также снизить количество примесных фаз с 5 до 3%.

The ceramic method of synthesis of BiFeO_3 multiferroic from $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ precursor and Fe_2O_3 oxide was developed. Influence of various modes of heat treatment on crystal structure of BiFeO_3 is studied and the optimum conditions of synthesis are chosen. The method offered allows to reduce synthesis temperature and time in comparison with ceramic method of BiFeO_3 synthesis from Bi_2O_3 and Fe_2O_3 oxides, and also allows to reduce the quantity of impurity phases from 5 to 3%.

Введение. Феррит висмута BiFeO_3 является одним из наиболее перспективных соединений, на основании которого разрабатывают новые магнитоэлектрические материалы, обладающие высокими значениями электрической поляризации и намагниченности при комнатной температуре. Связь между магнитной и электрической подсистемами в сегнетомангнетиках, проявляющаяся в виде магнитоэлектрических эффектов, предоставляет возможность с помощью электрического поля управлять магнитными свойствами материала и, наоборот, осуществлять модуляцию электрических свойств магнитным полем. Это позволяет на основе этих соединений разрабатывать принципиально новые устройства магнитной памяти и спинтроники, сенсоры магнитного поля, устройства записи и считывания информации и др. [1–4]. Несмотря на то что синтез и свойства феррита висмута BiFeO_3 исследованы достаточно широко, получение однофазного образца BiFeO_3 по-прежнему представляет серьезную проблему.

О невозможности получения BiFeO_3 без примесных соединений парамагнитного $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и антиферромагнитного $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ при взаимодействии оксидов висмута (III) и железа (III) свидетельствуют и многочисленные литературные данные [5–8]. По мнению ряда авторов, образование примесных побочных продуктов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ происходит не только при твердофазном методе синтеза, но и при получении феррита висмута по золь-гель технологии. Уже при температуре 600°C полученный золь-гель методом феррит висмута проявляет термодинамическую неустойчивость, и длительная тепловая обработка приводит к разложению BiFeO_3 на $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ согласно реакции $49\text{BiFeO}_3 \rightarrow 12\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9 + \text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Чтобы не допустить в процессе синтеза BiFeO_3

из оксидов формирования фазы $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, твердофазные реакции проводят с большим избытком Bi_2O_3 [9]. Однако и в этом случае присутствуют примеси $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, которые не исчезают даже после дополнительной термообработки или в результате выщелачивания феррита висмута в разбавленной азотной кислоте [9].

Авторами работы предложен твердофазный метод синтеза сегнетомангнетика BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида Fe_2O_3 и подобраны оптимальные условия получения конечного продукта.

Основная часть. Для решения поставленной цели необходимо было выполнить следующие задачи:

- синтезировать твердофазным методом прекурсор $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ из оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 ;
- получить твердофазным методом образец феррита висмута BiFeO_3 из полученного ранее прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида Fe_2O_3 ;
- изучить влияние различных режимов термообработки на кристаллическую структуру BiFeO_3 и наличие примесных фаз.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_α -излучения. Параметры кристаллической структуры определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Предварительно методом твердофазных реакций был осуществлен синтез прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ из оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 . Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи на протяжении 30 мин в планетарной мельнице с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением

50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые затем обжигали при 750°C на воздухе в течение 4 ч.

Осуществлен рентгенофазовый анализ полученного образца $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, результаты которого приведены на рис. 1.

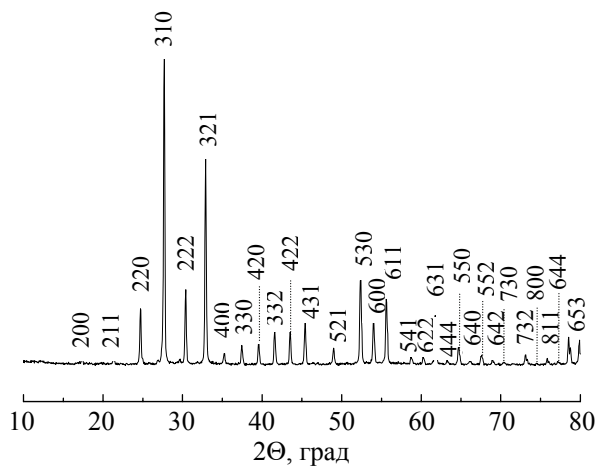
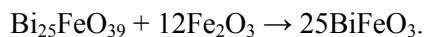


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма феррита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, полученного из смеси оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3

Установлено, что полученный образец $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ являлся однофазным и имел кубическую кристаллическую структуру силленита (пр. гр. $I23$) с параметрами кристаллической решетки $a = 10,1911(3) \text{ \AA}$, $V = 1058,430(105) \text{ \AA}^3$, которые хорошо согласуются с литературными данными ($a = 10,18120 \text{ \AA}$, $V = 1055,350 \text{ \AA}^3$) [10].

Из литературных источников известно, что при 790°C происходит плавление эвтектики в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, при 850°C – структурный фазовый переход BiFeO_3 , при 950°C – incongruentное плавление BiFeO_3 , что косвенно указывает на то, что образование соединения BiFeO_3 при нагревании смеси порошков Bi_2O_3 и Fe_2O_3 происходит при температурах ниже 850°C [11]. Данные дифференциального термического анализа [11] и кинетические исследования [5] показывают, что реакция в эквимольной смеси $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ носит сложный характер. Ниже 675°C реакция не проходит до конца, при температурах выше 675°C BiFeO_3 разлагается медленно, а при температурах выше 830°C разлагается быстро с выделением $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [5, 7].

С учетом вышесказанного был осуществлен твердофазный синтез BiFeO_3 при температуре 750°C в течение 4 ч по реакции



После предварительного обжига таблетки феррита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ дробили в агатовой ступке и перемалывали в планетарной мельнице

на протяжении 30 мин с добавлением этанола и смешивали в заданных пропорциях с оксидом железа Fe_2O_3 . Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм, которые затем обжигали при 750°C на воздухе в течение 4 ч. На рис. 2 представлена рентгеновская дифрактограмма полученного образца BiFeO_3 .

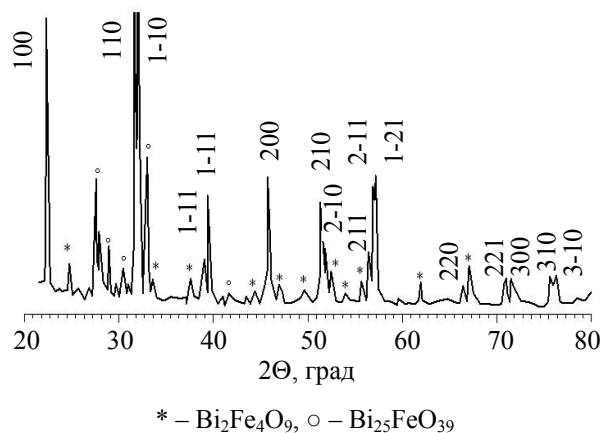


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма феррита висмута BiFeO_3 , полученного из смеси порошков прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида Fe_2O_3

Анализ дифрактограммы (рис. 2) показал, что образец феррита имел кристаллическую структуру ромбоэдрического перовскита. Вместе с этим на рентгенограмме присутствовали небольшие рефлексы примесных фаз, в частности, следы антиферромагнитной фазы муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной фазы силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Это указывает на то, что данные условия синтеза также не позволили избежать присутствия примесных фаз.

В связи с этим синтезированный образец BiFeO_3 был дополнительно обожжен при следующих режимах: I – 750°C, 2 ч; II – 800°C, 2 ч; III – 750°C, 4 ч. Дифрактограммы полученных образцов представлены на рис. 3. Для сравнения полученных данных на этом же рисунке представлена также дифрактограмма образца феррита висмута, синтезированного твердофазным методом из соответствующих оксидов [12].

Установлено, что дифрактограммы образцов, полученных по режимам I и III, различаются мало, но при этом увеличение времени дополнительной тепловой обработки при температуре 750°C приводит к незначительному росту содержания примесей. Это, вероятно, связано с разложением феррита висмута BiFeO_3 на $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ по реакции:



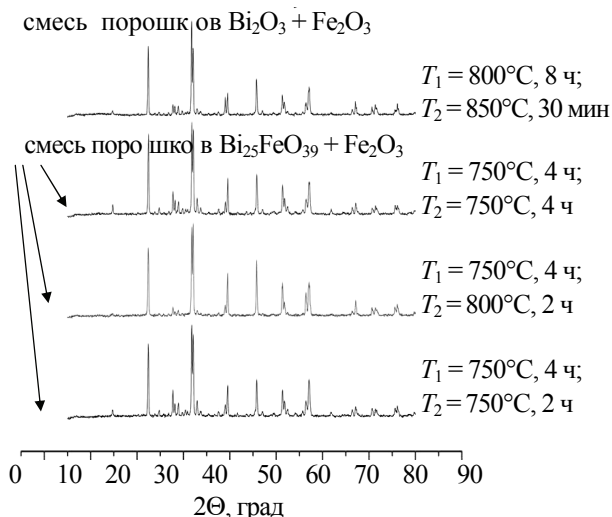


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов феррита висмута BiFeO_3 , прошедшего дополнительную термообработку при различных режимах

Сравнение дифрактограмм образцов, полученных по режимам I и II, позволило в свою очередь установить, что увеличение температуры обжига от 750 до 800°C (при том же времени термообработки) приводит к значительному снижению количества примесей. Таким образом, из трех режимов дополнительной термообработки наиболее оптимальным является режим II ($T = 800^\circ\text{C}$ и время 2 ч).

Следует отметить, что предложенный метод получения BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида Fe_2O_3 позволил также уменьшить температуру и время синтеза по сравнению с твердофазным методом синтеза из соответствующих оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 (для которого $T_1 = 800^\circ\text{C}$, 8 ч и $T_2 = 850^\circ\text{C}$, 30 мин) и при этом снизить содержание примесных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ с ≈ 5 до $\approx 3\%$.

Заключение. Предложен и разработан твердофазный метод синтеза сегнетомагнетика BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида Fe_2O_3 . Проведено исследование влияния различных режимов термообработки на кристаллическую структуру BiFeO_3 , в результате которого были выбраны наиболее оптимальные условия синтеза образца BiFeO_3 , содержащего следовые количества примесных соединений $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Таким образом, сделан вывод, что для получения однофазных образцов BiFeO_3 необходим тщательный подбор условий синтеза, т. е. оптимального режима термообработки (температуры и времени обжига), который бы учитывал как термодинамические характери-

стики, так и кинетические закономерности протекающих реакций.

Литература

1. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнито-электрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182, № 6. С. 593–620.
2. Catalan G., Scott J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite // Advanced Materials. 2009. Vol. 21. P. 2463–2485.
3. Khikhlovskiy V. V. The renaissance of multiferroics: bismuth ferrite (BiFeO_3) – a candidate multiferroic material in nanoscience. 2010. URL: <http://www.rug.nl/zernike/education/topmasternanoscience/NS190Khikhlovskiy.pdf> (date of access: 22.03.2012).
4. Макоед И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков: монография. Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
5. Особенности образования BiFeO_3 в смеси оксидов висмута и железа (III) / М. И. Морозов [и др.] // Журнал общей химии. 2003. Т. 73, вып. 11. С. 1772–1776.
6. Оптические свойства керамики BiFeO_3 в диапазоне частот 0,3–30 THz / Г. А. Командин [и др.] // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, вып. 4. С. 684–692.
7. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO_3 / M. S. Bernardo [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 3047–3053.
8. Carvalho T. T., Tavares P. B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO_3 // Mater. Letters. 2008. V. 62. P. 3984–3986.
9. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO_3 single crystals / D. Lebeugle [et al.] // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 024116-1–024116-8.
10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-046-0416.
11. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ / А. А. Амиров [и др.] // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, вып. 6. С. 684–692.
12. Затюпо А. А. Физико-химические свойства твердых растворов на основе феррита висмута и кобальтитов, галлатов лантана, самария со структурой перовскита: дис... канд. хим. наук: 02.00.21, 02.00.04. Минск, 2013. 190 с.

Поступила 03.03.2013